

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143822

(P2000-143822A)

(43) 公開日 平成12年 5 月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q Z 4 F 0 7 0
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	4 J 0 0 2
23/28		23/28	
27/06		27/06	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-323916

(22) 出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 河内 俊人

兵庫県三田市三輪 1 丁目 16-8-203

(72) 発明者 一色 実

滋賀県大津市日吉台 1 丁目 25-11

F ターム (参考) 4F070 AA07 AA13 AA22 AB04 AB22

AB24 AC45 AE08 GA06 GB05

4J002 AC072 BB243 BD031 BD034

(54) 【発明の名称】 高分子添加剤とそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高速引張りでの伸びの低下が少なく、降伏点までの歪み量が高く広範な弾性域が発現するゴム状高分子添加剤とそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも 1 種 (A) 1~9 重量部と塩素化ポリエチレン樹脂 (B) 99~1 重量部との合計 100 重量部と塩化ビニル系樹脂 (C) 1~100 重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したゴム状高分子添加剤 (D-1) または、非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも 1 種 (A) 20~50 重量部と塩素化ポリエチレン樹脂 (B) 80~50 重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤 (D-2) を得る。塩化ビニル系樹脂 (E) 100 重量部に対して、前記ゴム状高分子添加剤 (D-1) または (D-2) を 1~50 重量部配合したことを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物をその内容とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1種(A) 1～9重量部と塩素化ポリエチレン樹脂(B) 99～1重量部との合計100重量部と塩化ビニル系樹脂(C) 1～100重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-1)

【請求項2】 非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1種(A) 20～50重量部と塩素化ポリエチレン樹脂(B) 80～50重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-2)

【請求項3】 非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物(A) のアクリロニトリル含量が20～40%およびムーニー粘度が30～80の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載のゴム状高分子添加剤

【請求項4】 塩素化ポリエチレン樹脂(B) の塩素化度が30～40重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤

【請求項5】 共架橋が加熱混練によりなされることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤

【請求項6】 共架橋が水性媒体中で加熱することによりなされることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤

【請求項7】 前記ゴム状高分子添加剤がコア-シェル構造からなる2層ないしは3層構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤

【請求項8】 塩化ビニル系樹脂(E) 100重量部に対して、前記請求項1～7のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(D-1またはD-2)を1～50重量部配合したことを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物

【請求項9】 前記塩化ビニル系樹脂(C), (E) の重合度が400～2000の範囲であることを特徴とする請求項1, 3, 4, 5, 6, 7, 8のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤または樹脂組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非架橋または部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合物(以下、NBRという)と塩素化ポリエチレン樹脂と塩化ビニル系樹脂の3成分あるいは非架橋または部分架橋NBRと塩素化ポリエチレン樹脂との2成分を架橋剤、架橋助剤存在下で共架橋化したゴム状高分子添加剤およびそれを含有した塩化ビニル系樹脂組成物に関し、更に詳しくは広範な弾性域を発現させる事ができかつ高速引張り強度と伸びの低下が少なく優れた良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂(以下、PVCという)の高速引張り特性を向上させるためには、可塑剤を所定量配合し軟質塩化ビニル系樹脂組成物にしたり、塩化ビニル系樹脂に熱可塑性樹脂をブレンドしたりする事で対処してきた。しかしながら、可塑剤の移行による溶出が起り劣化が激しい環境での用途には可塑剤を配合した軟質塩化ビニル系樹脂組成物を用いる事はできない。また、種々の塩化ビニル系共重合樹脂を用いた組成物の場合でも、共重合に供した熱可塑性単量体成分量は塩化ビニル系単量体成分量よりも少ないものが一般であり、これらの塩化ビニル系共重合樹脂組成物単独での使用では高速引張り特性を向上させる事ができない場合が多く、通常若干の可塑剤を含有させる工夫がなされている。この場合でも先の軟質塩化ビニル系樹脂組成物と同様に使用用途が限定される。さらに、軟質塩化ビニル系樹脂組成物をJIS K-6723に従って高速引張り特性を評価した場合には、引張り強さは11.8MPa以下とかなり低い強度となるため成型物に剛性を付与する事ができない。塩化ビニル系共重合樹脂組成物の場合にはJIS K-6723に示す高速引張り評価において引張り強さは硬質塩化ビニル系樹脂組成物と同等以上を有する場合もあるが伸びは軟質塩化ビニル系樹脂組成物比べかなり低くなる。さらに塩化ビニル系樹脂と熱可塑性ポリウレタンエラストマーや塩素化ポリエチレン等とのブレンド物においては高速引張り特性の強度と伸びのどちらか一方の特性は発現するが両者を大きくする事はできない。さらに、上記の様な軟質、半硬質系の塩化ビニル系樹脂組成物の降伏点までの歪み量は、可塑化によって降伏応力の低下に伴い減少する事は明らかである。このような塩化ビニル系樹脂と熱可塑性ポリマーとのブレンド物による組成物に関する知見は知られていたが使用する用途によって引張り特性の評価方法が異なるため引張り強さと伸びの両者を向上させる工夫がなされていなかった。さらに、従来の硬質ポリ塩化ビニル系樹脂は、パイプや建材等の耐久材に使用されていたが降伏が起こるまでの歪み量はかなり小さく一旦降伏が起こってしまうとその材料内部にクラックやボイドが発生し破壊された状態になり通常の使用に耐える事ができなくなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の様な事情を鑑み、可塑剤を配合しない塩化ビニル系樹脂組成物において、可塑剤を用いた軟質塩化ビニル系樹脂組成物同等の高速引張り伸びを有しかつ高速引張り強度は硬質から半硬質系塩化ビニル系樹脂組成物同等の引張り強さを有し、更に、降伏点までの歪み量が大い塩化ビニル系樹脂組成物を得ようとするものであり、非架橋または部分架橋NBR、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル系樹脂との3成分、あるいは非架橋または部分架橋NBRと塩素

化ポリエチレンの2成分を共架橋したゴム状高分子添加剤およびそれを所定量配合した塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。即ち、本発明は非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1種(A) 1~99重量部と塩素化ポリエチレン樹脂(B) 99~1重量部との合計100重量部と塩化ビニル系樹脂(C) 1~100重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-1)

(請求項1)

非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1種(A) 20~50重量部と塩素化ポリエチレン樹脂(B) 80~50重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-2) (請求項2)

非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物のアクリロニトリル含量が20~40%およびムーニー粘度が30~80の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載のゴム状高分子添加剤(請求項3)

塩素化ポリエチレン樹脂(B)の塩素化度が30~40重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(請求項4)

共架橋が加熱混練によりなされることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(請求項5)

共架橋が水性媒体中で加熱することによりなされることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(請求項6)

前記ゴム状高分子添加剤がコア-シェル構造からなる2層ないしは3層構造を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(請求項7)

塩化ビニル系樹脂(E) 100重量部に対して、前記請求項1~7のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤(D-1またはD-2)を1~50重量部配合したことを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物(請求項8)

前記塩化ビニル系樹脂(C), (E)の重合度が400~2000の範囲であることを特徴とする請求項1, 3, 4, 5, 6, 7, 8のいずれか1項に記載のゴム状高分子添加剤または樹脂組成物(請求項9)

をその内容とする。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】本発明の第1は、非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1

種(A)/塩素化ポリエチレン樹脂(B)=1~99/99~1重量部、好ましくは(A)/(B)=20~50/80~50重量部の合計100重量部と塩化ビニル系樹脂(C) 1~100重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-1)を得ることにある。

【0007】また、ゴム状高分子添加剤は、非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物の少なくとも1種(A)/塩素化ポリエチレン樹脂(B)=20~50/80~50重量部とを架橋剤と架橋促進剤の存在下で共架橋したことを特徴とするゴム状高分子添加剤(D-2)であっても良い。ここで、NBRが20部より少ないと、スキン相が薄くなりPVCマトリックス相との界面接着力の向上効果がなく、逆に50部より多くなるとスキン相が厚くなり、期待する物性が発現しない。

【0008】塩化ビニル系樹脂(C)を含むゴム状高分子添加剤(D-1)はPVCとのブレンドによる加工において容易に均一分散する特徴があり、一方塩化ビニル系樹脂(C)を含まないゴム状高分子添加剤(D-2)は混練度をアップすることにより(D-1)と同様に均一分散するものであり、該組成物を通常のゴム混練方法によって容易に作成できる特徴がある。

【0009】本発明で用いる非架橋または部分架橋のアクリロニトリル-ブタジエン共重合物(A)としては、アクリロニトリル含量が20~40%、好ましくは25~35%またムーニー粘度が30~80、好ましくは50~65の範囲のものが好ましい。

【0010】アクリロニトリル含量が20%未満または40%より大きくなると、PVCとの相溶性が悪くなり、界面接着力が低下する。

【0011】また、ムーニー粘度が30以下ではスキン相がPVCマトリックス相に比較して軟らかくなりすぎ、スキン相とコア相との界面剥離がおこる。逆に、ムーニー粘度が80以上では、スキン相がコア相よりも固くなりすぎて物性低下をおこす。

【0012】また、本発明で用いる塩素化ポリエチレン樹脂(B)としては、塩素化度が30~40重量%のものが好ましい。塩素化度が30重量%未満または40重量%より大きくなると、該添加剤を得るときに、PVCまたはNBRとの相溶性が低下し均一な共架橋物が得られない。

【0013】また、本発明に用いる塩化ビニル系樹脂(C)としての重合度は400~2000、好ましくは700~1500の範囲のものが好ましい。重合度が400より小さいと、PVCマトリックス相に支配され、期待する伸び、歪みが得られない。逆に重合度が2000より大きいと、PVCを均一にゲル化させることが困難になり添加するゴム状高分子添加剤が均一分散しない。

【0014】上記共架橋するに際して用いる架橋剤としては、トリアリルシアヌレート、トレイアリルイソシアヌレート、ポリエチレングリールジメタクリレート等のような多官能モノマーが用いられる。架橋促進剤としては、通常の合成ゴムの架橋に用いるものであって1分間半減期温度が190℃以下のパーオキサイド、例えばジクミルパーオキサイド、ブチルパーエステル、ジブチルパーエステル等の有機過酸化物が使用される。

【0015】その共架橋化させる方法については、該樹脂及び架橋剤と架橋促進剤の存在下において、加圧ニーダー、ロール、バンダリーミキサー等の混練機を使用して、150℃～180℃の範囲で加熱混練してペレット化する方法、あるいは水性媒体中で加熱する方法があり特に限定されない。後者については、水性媒体中で加熱することにより共架橋した後に脱水、乾燥処理してゴム状高分子添加剤として用いられる。

【0016】このゴム状高分子添加剤は、高速変形のための、変形量とエネルギー吸収の点からコアシェル構造からなる2層ないしは3層構造を有することが好ましい。

【0017】本発明の第2として、塩化ビニル系樹脂(E)100重量部に対して、これまで説明したゴム状高分子添加剤(D-1またはD-2)を1～50重量部配合したことを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物をその内容とする。

【0018】1重量部より少ないと添加効果が発現せず、50重量部より多いとPVCの剛性を損ないPVC材料として使用できない。

【0019】この時に、通常の塩化ビニル系樹脂に用いられる安定剤、滑剤、充填剤、加工助剤等を所定量配合して、通常の塩化ビニル系樹脂の混練方法である加圧ニーダー、ロール、バンバリーミキサー等の混練機を使用しペレットを作成する。

【0020】この時に使用する塩化ビニル系樹脂(E)の重合度は400～2000、好ましくは700～1500程度の範囲のものが好ましい。重合度が高い物を用いる事により高速引張り特性の向上は期待できるが通常の塩化ビニル系樹脂組成物を混練成型する方法を用いての加工が困難になるため、重合度700～1500程度の範囲のものが好ましい。前記熱安定剤は、塩化ビニル系樹脂100部に対し1～7部、好ましくは2～5部使用される。具体的には例えばBa-Zn系安定剤、Ca-Zn系安定剤、Sn系安定剤、Pb系安定剤、Mg-Al安定剤、ハイドロタルサイト系安定剤等通常使用される熱安定剤が上げられ、単独でもよく2種以上併用してもよい。前記滑剤は塩化ビニル系樹脂100部に対し0～10部好ましくは0～5部配合される。具体的には例えば、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩類、高級アルコール類、ポリエチレンワックス類等の通常使用される滑剤が上げられ単独でもよく2種以上併用

してもよい。前記充填剤は塩化ビニル系樹脂100部に対して0～20部好ましくは1～10部配合される。具体的には例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、タルク等通常使用される充填剤が上げられ、単独でもよく2種以上併用してもよい。前記加工助剤は塩化ビニル系樹脂100部に対し0～10部好ましくは1～5部配合される。具体的には例えばメタクリル酸メチルを主成分とするMMA系加工助剤、アジピン酸を主成分とするポリエステル系加工助剤等の通常使用される加工助剤が上げられ単独でもよく2種以上併用してもよい。また、その他着色剤や紫外線吸収剤、他の熱可塑性樹脂などを配合してもよく、その種類や添加量は目的に応じて本発明の目的を阻害しない範囲で適宜選択使用しても差し支えない。

【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1～9) 塩化ビニル系樹脂100部と部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体50部さらに塩素化ポリエチレン樹脂50部の3成分をブレンドし架橋剤としてトリアリルイソシアヌレート(TAIC)、架橋促進剤としてジクミルパーオキサイド(DCP)をそれぞれ2部配合しロールにて180℃で加熱混練して得られた共架橋樹脂のゴム状高分子添加剤、D-1Aを作成しシートカッターでペレット化した。また、塩化ビニル系樹脂100部と部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体10部さらに塩素化ポリエチレン樹脂90部のD-1Bと塩化ビニル系樹脂100部と部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体90部さらに塩素化ポリエチレン樹脂10部のD-1CについてD-1Aと同様に架橋剤、架橋促進剤を配合し3種類のゴム状高分子樹脂シートを作成した。次いで、上記で得られたゴム状高分子添加剤を重合度は700の塩化ビニル系樹脂100部に対し5、10部とその他以下の配合剤を配合し再度ロールにて180℃で混練して塩化ビニル系樹脂のシートを作成した。その後シートカッターでペレット化して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。実施例1、2はD-1Aのゴム状高分子添加剤の配合量がそれぞれ5、10部とした。実施例3、4はD-1Bを実施例5、6はD-1Cのゴム状高分子添加剤をそれぞれ5、10部配合したものである。実施例8、9はD-1Aのゴム状高分子添加剤と通常塩化ビニル系樹脂に用いられる強化剤のMBSとの併用系の場合であり、実施例8は、ゴム状添加剤5部とMBS、5部であり実施例9は、ゴム状高分子添加剤10部とMBS、5部を配合したものである。実施例7は、市販の塩素化ポリエチレン(MR-104、ダイソー社製)80部と市販の重合度700の塩化ビニル樹脂(S1007、鐘淵化学社製)10部をブレンドしたものを25%濃度の水懸濁スラリーにリスラリーし、NBRラテックスを固形換算で20部仕込み、

TAIC4部、アゾビスイソブチロニトリル2部を仕込み脱気後、重合温度70℃で8時間反応させたものを水洗、乾燥させて得た顆粒状ゴム状高分子添加剤を10部配合したものである。

【0022】他の配合組成については次の通り。塩化ビニル系樹脂100部に対し、Sn安定剤5部、2種類のポリエチレンワックスを合計1.2部、カルシウムステアレート0.3部、加工助剤2部とした。このペレットを用いて射出成型を行い厚み3mmのJISK-7113の1号ダンベルを作成した。

【0023】(比較例1～7)上記実施例のゴム状高分子添加剤の配合組成を塩化ビニル系樹脂100部と部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合物100部の2成分をブレンドし架橋剤としてトリアリルイソシアナレート(TAIC)、架橋促進剤としてジクミルパーオキサイド(DCP)をそれぞれ2部配合しロールにて180℃で加熱混練して得られた共架橋樹脂のゴム状高分子添加剤を作成しシートカッターでペレット化した。また、塩化ビニル系樹脂100部と塩素化ポリエチレン樹脂100部の2成分を同様に架橋剤と架橋促進剤を配合

し180℃で加熱混練して得られた共架橋樹脂のゴム状高分子添加剤を作成した。これらの2種類のゴム状高分子添加剤を塩化ビニル系樹脂100部に対しそれぞれ10部配合した。(比較例1, 2)

塩化ビニル系樹脂100部に対し可塑剤DOPを30、50部配合した(比較例3、4)軟質塩化ビニル樹脂組成物を加圧ニーダーで樹脂温度が150℃まで混練しその後造粒機を通してペレット化を行った。また、塩化ビニル系樹脂100部に対し衝撃改良剤のMBSを0～30部配合した(比較例5～6)ものを押し出しペレット化を行った。

【0024】この時の他の配合組成は実施例と同様に処方した。これらの比較例も上記実施例と同様に射出成型を行い1号ダンベル作成した。射出条件は各材料にあわせ適宜変化させ最適な状態で成型体を得た。

【0025】実施例、比較例により作製した成型体の評価結果をまとめて表1に示す。

【0026】

【表1】

	実施例									比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ゴム状高分子添加剤	5	10	5	10	5	10	10	5	10	10	10					
DOP												30	50			
MBS								5	5					0	15	30
1%M (Kg/cm ³)	296	265	259	263	287	264	245	245	242	150	140	65	55	250	245	225
降伏応力 (Kg/cm ²)	590	640	570	610	600	590	580	520	530	280	330	370	250	450	460	450
伸び (%)	48	35	59	70	65	55	68	52	38	20	30	40	65	15	20	18
降伏点までの 伸び (%)	8.8	13.5	8.9	12.5	10.5	11.8	11.5	12.0	11.0	4.0	4.5	4.8	5.5	3.2	3.5	3.8

実施例1, 2はD-1Aを用いた。

実施例3, 4はD-1Bを用いた。

実施例5, 6はD-1Cを用いた。

実施例7のゴム状高分子添加剤は請求項6の含炭素重合によって得たものを使用。

実施例8, 9はD-1Aを用いた。

比較例1はCPEを含有しないゴム状高分子添加剤である。

比較例2はNBRを含有しないゴム状高分子添加剤である。

【0027】

【発明の効果】表1より、本発明によれば、硬質塩化ビニル系樹脂の長所を阻害する事なく、優れた高速引張り

特性を有する硬質塩化ビニル系樹脂組成物成型品を得られることが判る。